

Дмитриев Э. А., Живетьев А. С., Ри Э. Х., Ри Хосен
ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРОЕНИЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ, ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ,
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ

Дмитриев Э. А., Живетьев А. С., Ри Э. Х., Ри Хосен
E. A. Dmitriev, A. S. Zhivetev, E. H. Ri, Ri Hosen

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРОЕНИЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ, ПРОЦЕССЫ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ**

**EXTERNAL ACTION EFFECT ON THE STRUCTURE OF THE LIQUID PHASE,
THE CRYSTALLIZATION PROCESS, STRUCTURE FORMATION OF COPPER**

Дмитриев Эдуард Анатольевич – доктор технических наук, профессор, ректор Комсомольского-на-Амуре технического университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре).

Mr. Eduard A. Dmitriev – Doctor in Engineering, Professor, Rector of Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Russia, Komsomolsk-on-Amur).

Живетьев Андрей Сергеевич – заведующий лабораторией кафедры «Литейное производство и технология металлов» Тихоокеанского государственного университета (Россия, Хабаровск).

Mr. Andrei S. Zhivetev – Head of Laboratory of the Department «Foundry and metal technology», Pacific National University (Russia, Khabarovsk).

Ри Эрнст Хосенович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Литейное производство и технология металлов» Тихоокеанского государственного университета (Россия, Хабаровск).

Mr. Ernst H. Ri – Doctor in Engineering, Professor, Head of the Department «Foundry and metal technology», Pacific National University (Russia, Khabarovsk).

Ри Хосен – доктор технических наук, профессор кафедры «Литейное производство и технология металлов» Тихоокеанского государственного университета (Россия, Хабаровск).

Mr. Ri Hosen – Doctor in Engineering, Professor, «Foundry and metal technology» Department, Pacific National University (Russia, Khabarovsk).

Аннотация. В работе представлены результаты исследования влияния температуры перегрева жидкой фазы и ее легирования на механические свойства меди. На основе анализа политерм электросопротивления установлено, что для достижения максимальных значений механических свойств медь должна быть перегрета на 30 °С выше температурного порога аномального изменения электросопротивления жидкой фазы (1320 °С). Также в работе представлены результаты исследования влияния термической и термоскоростной обработки расплава меди на его строение, процессы кристаллизации и структурообразования. Установлены закономерности изменения строения расплава, кристаллизационных параметров и структурообразования в зависимости от температуры перегрева и скорости охлаждения расплава.

Summary. The paper presents the research results of a fluid phase overheating and alloying effect on cuprum mechanical characteristics. Careful analysis of poly-thermal cross-sections of electro-resistance proved that in order to obtain the maximum values of cuprum mechanical properties, it should be overheated 30 °С above the temperature threshold of abnormal electro-resistance change of a fluid phase (1320 °С). The paper presents the research results of the influence of thermal and thermo-high-speed treatment of cuprum melting on its structure, crystallization and structure formation processes. Regularities of structure change, crystallization parameters and structure formation depending on overheating and cooling rate of the melt are stated.

Ключевые слова: медь, жидкая фаза, электросопротивление, разупорядоченная структура, механические свойства, порог аномального изменения электросопротивления, термическая обработка, термоскоростная обработка, комплексно-легированная бронза, кристаллизационные параметры, степень и коэффициент термического сжатия расплава.

Key words: cuprum, fluid phase, electro-resistance, disordered structure, mechanical properties, temperature threshold of abnormal electro-resistance change, thermal treatment, thermo-speed processing, complex-alloyed bronze, crystallization parameters, degree and the coefficient of thermal contraction of the melt.

УДК 669.2/8

Введение

В последнее время в области литейного производства и металлургии значительное распространение получили способы повышения качества и свойств отливок из сталей [1-3], чугунов [4; 5] и цветных сплавов [6; 7], основанные на взаимосвязи строения и свойств этих сплавов в жидком и твердом состояниях. В связи с этим перспективной и очень важной сегодня представляется разработка технологических основ повышения физико-механических свойств отливок из медных сплавов на основе анализа политейм структурно-чувствительных свойств расплавов.

К внешним воздействиям на расплавы следует отнести термическую и термоскоростную, модифицирующую, вибрационную, электроимпульсную, электромагнитную обработки и другие, позволяющие существенно повышать физико-механические и эксплуатационные характеристики металлических сплавов.

Влияние температуры перегрева меди и ее легирования на структуру и механические свойства

На высокотемпературной установке для измерения электросопротивления (ρ) изучали температурную зависимость ρ жидкой электролитической меди по методу вращающегося магнитного поля.

На рис. 1, а приведены политеймы электросопротивления жидкой меди, обработанной флюсом и без него. Аномальный характер изменения ρ жидкой меди наблюдается в районе температур 1230...1320 °С. Как видно, электросопротивление жидкой меди, обработанной флюсом (криолитом), значительно ниже, чем без флюса.

По аналогии с другими металлическими расплавами (алюминиевыми, чугунными и сталями) можно предположить, что в точке 2 начинается образование статистически разупорядоченной структуры жидкой меди, а в точке 3 заканчивается этот процесс и формируется статистически разупорядоченная (гомогенная) структура жидкой фазы. В точке 1 начинается кристаллизация меди.

Явление аномального изменения ρ жидкой меди целесообразно использовать для повышения эффективности легирования.

Жидкую медь перегревали до различных температур (1150, 1200, 1250, 1300, 1350 и 1400 °С) и легировали при этих температурах алюминием в количестве 5,0 мас.%. Температура заливки металла оставалась постоянной и равной 1150 °С. Жидкую медь охлаждали до температуры заливки с постоянной скоростью 20 °С/мин и заливали в песчаную форму.

Зависимость механических свойств меди от температуры перегрева и легирования носит сложный характер (см. рис. 1, б): наблюдается два максимума механических свойств (σ_b и δ) при 1150 и 1350 °С, причем второй максимум свойств наблюдается при температуре, превышающей температурный порог аномального изменения электросопротивления на 30 °С, и несколько выше, чем первый максимум свойств. Интервал температур 1200...1300 °С является неблагоприятным для легирования и достижения максимальных механических свойств. Для достижения максимальных механических свойств меди жидкую фазу следует перегреть выше температурного порога аномального изменения ρ на 30 °С и проводить легирование, что обеспечивает лучшее усвоение и равномерное распределение легирующего элемента по всему объему жидкого металла. При этом достигается максимальная дисперсность структуры меди. Снижение механических свойств легированной меди при высокой температуре перегрева (1400 °С), вероятно, обусловлено газонасыщением разупорядоченной жидкой меди и ее загрязнением неметаллическими включениями.

Термическая и термоскоростная обработка меди в жидком состоянии

Известно, что определенный перегрев с последующей термоскоростной обработкой (ТСО) расплавов оказывает модифицирующее влияние на сплавы из железа и алюминия. В меди и ее сплавах такие исследования не проводились. В связи с этим исследовалось влияние термической обработки (ТО) (1200...1400 °С) и ТСО (6, 20 и 140 °С/мин) на параметры жидкого состояния, кристаллизационные характеристики и физико-механические свойства электролитической меди.

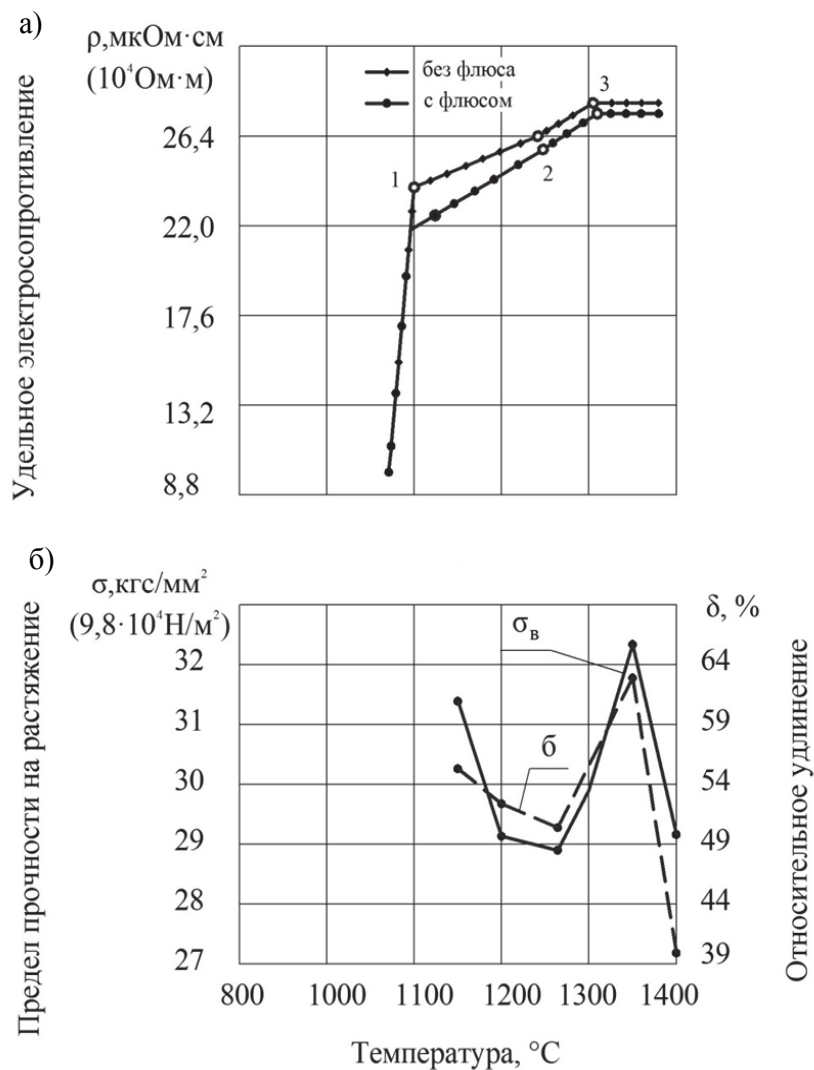


Рис. 1. Политермы электросопротивления меди и механические свойства сплава Cu+5% Al в зависимости от температуры легирования

Жидкую медь перегревали до различных температур и охлаждали с различной скоростью до температуры 1150 °С с последующей постоянной скоростью охлаждения 140 °С/мин. В процессе охлаждения измерялась интенсивность γ -проникающих излучений J (обратная величина плотности d , $J \approx 1/d$) на установке «Параболоид-4» конструкции ЦНИИТМАШа. Параллельно строилась кривая охлаждения методом термического анализа (термограмма кристаллизации).

В качестве параметров жидкого состояния определялись степень уплотнения жидкой меди от 1200 °С до температуры начала кристаллизации $-\Delta J_{\text{ж}}$ и коэффициент термического сжатия $\alpha_{\text{ж}}$, как тангенс угла наклона политермы интенсивности J от температуры ($\alpha_{\text{ж}} = \text{tg } \alpha = \Delta J / \Delta t$). Методами γ -проникающих излучений и термического анализа определяли кристаллизационные параметры – температуру $t_{\text{кр}}$ и продолжительность $\tau_{\text{кр}}$ кристаллизации меди, а также степень уплотнения жидкой меди при кристаллизации $-\Delta J_{\text{кр}}$.

На рис. 2 приведены результаты влияния ТО и ТСО расплава на параметры жидкого состояния $-\Delta J_{\text{ж}}$ и $\alpha_{\text{ж}}$. На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

– независимо от температуры начала ТСО повышение скорости охлаждения жидкой меди приводит к увеличению степени ее уплотнения, т.е. жидкая фаза подвергается усадке в большей степени. При этом чем выше температура перегрева, тем интенсивнее увеличиваются значения $-\Delta J_{\text{ж}}$ (см. рис. 2, а);

– температурная зависимость $-\Delta J_{ж}$ при различных скоростях ТСО имеет экстремальный характер изменения с минимумами ее значений при температуре перегрева, соответствующей 1300 °С (см. рис. 2, б):

– с увеличением скорости ТСО наблюдается рост коэффициента термического сжатия жидкой меди $\alpha_{ж}$ (см. рис. 2, в и г); следовательно, происходит одновременное увеличение значений параметров жидкого состояния ($-\Delta J_{ж}$ и $\alpha_{ж}$), что свидетельствует о большой деформационной способности (усадке) бесструктурной зоны ($t < 1320$ °С) и разупорядоченной структуры ($t > 1320$ °С) жидкой меди, аномальный характер изменения $\alpha_{ж}$ также наблюдается при температуре 1300 °С.

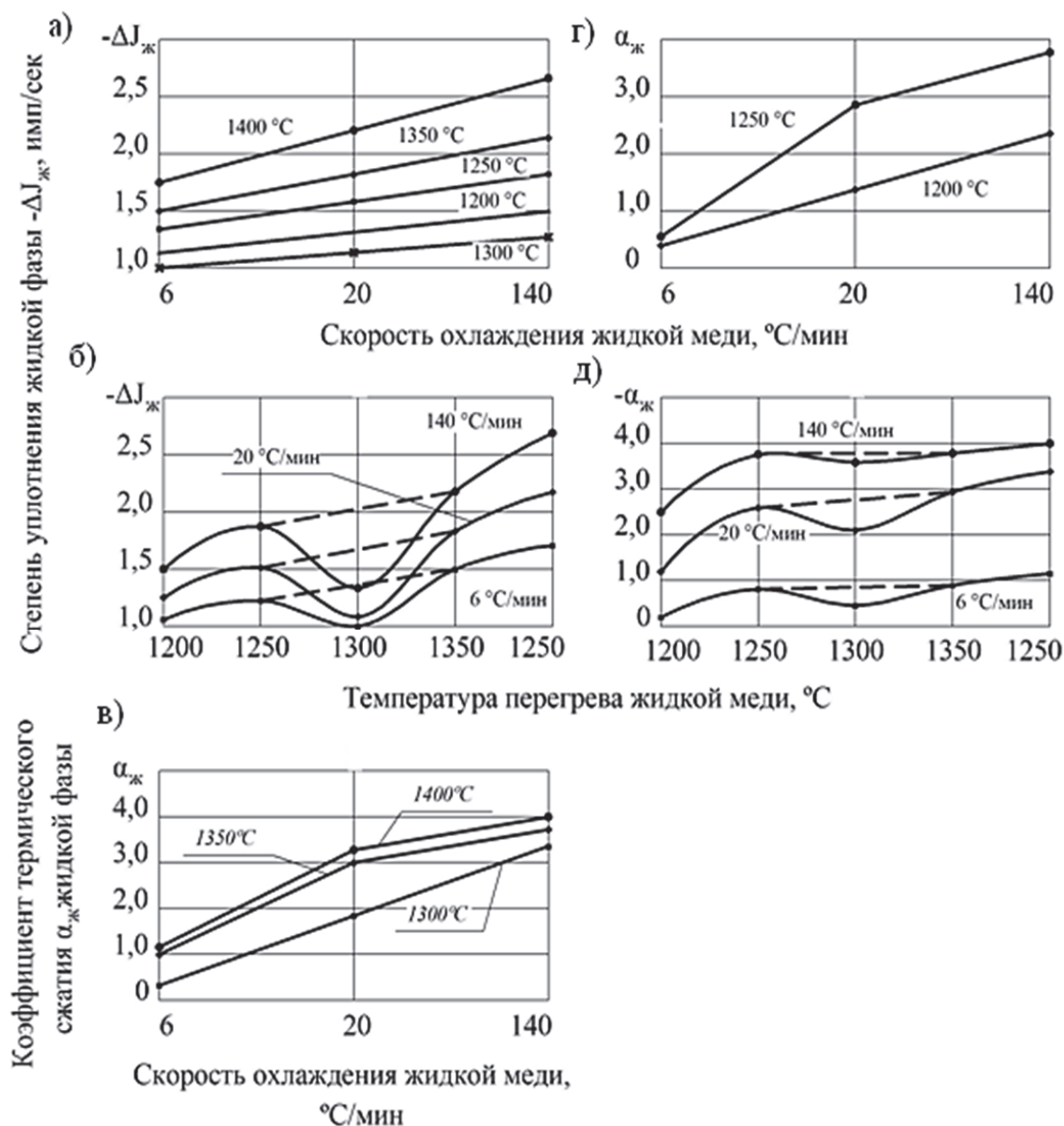


Рис. 2. Влияние температуры и скорости охлаждения на степень уплотнения $-\Delta J_{ж}$ и коэффициент термического сжатия $\alpha_{ж}$ жидкой меди

Из рис. 3 следует, что для всех исследованных температур перегрева (1200...1400 °С) увеличение скорости ТСО жидкой фазы способствует уменьшению температуры кристаллизации $t_{кр}$ и возрастанию времени кристаллизации $\tau_{кр}$. Это обстоятельство, вероятно, обусловлено тем, что при ТСО фиксируется состояние жидкой фазы с бесструктурной зоной ($t < 1320$ °С) и разупорядоченной структурой ($t > 1320$ °С), склонной к переохлаждению (см. рис. 3, а, в, д, ж, и).

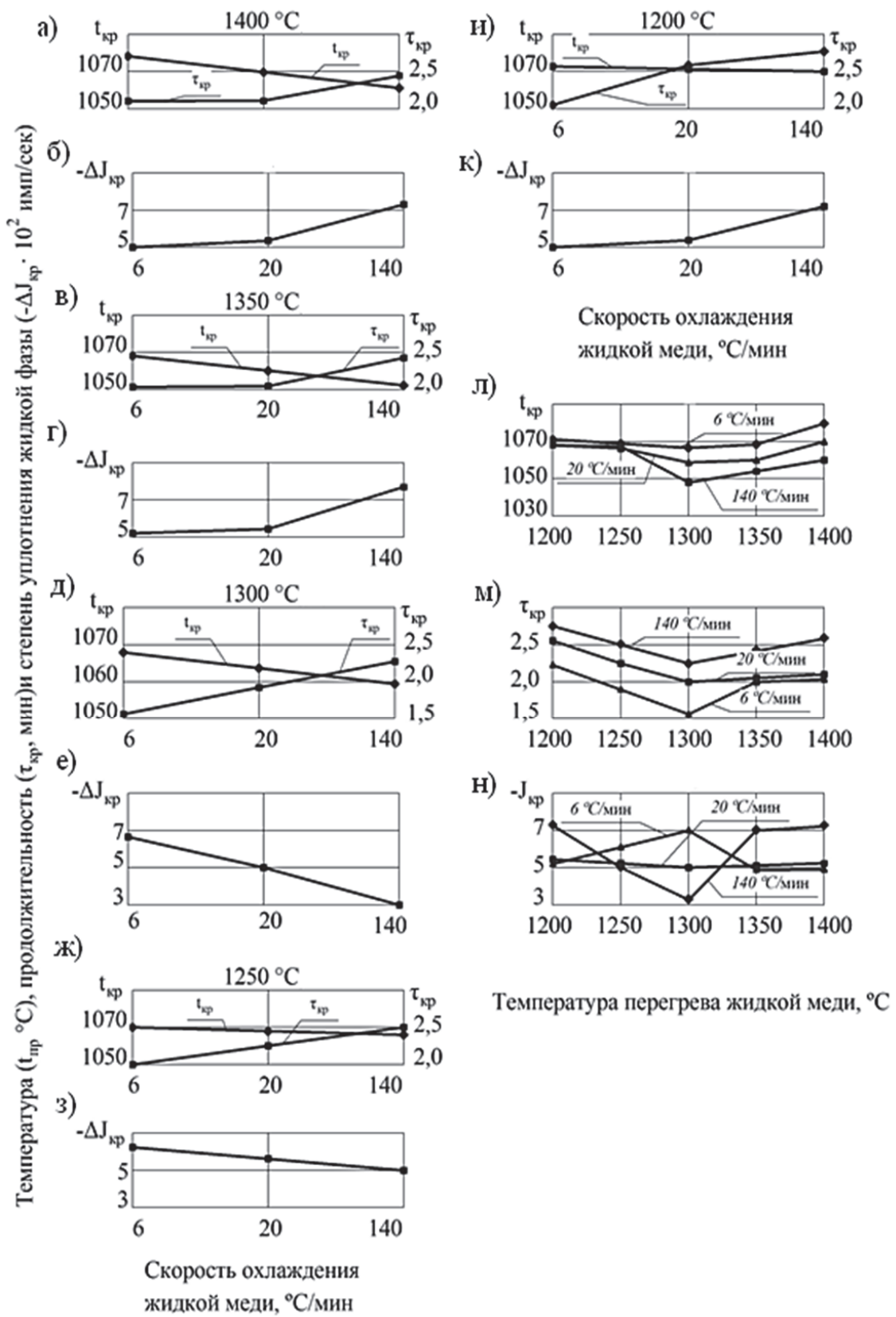


Рис. 3. Влияние температуры перегрева и термоскоростной обработки жидкой фазы на кристаллизационные параметры меди

По мере повышения температуры перегрева до 1300 °С уменьшаются количество и размеры кластеров и возрастает доля бесструктурной жидкой фазы, что приводит к переохлаждению жидкой фазы, снижению температуры кристаллизации меди (см. рис. 3, л), уменьшению времени $\tau_{кр}$ (см. рис. 3, м) и степени уплотнения расплава $-\Delta J_{кр}$ при кристаллизации (см. рис. 3, н) по мере увеличения скорости ТСО от 6 до 140 °С/мин.

При температурах перегрева 1350...1400 °С, превышающих температурный порог аномального изменения электросопротивления жидкой фазы, повышение температуры приводит к возрастанию параметров кристаллизации при исследованных скоростях ТСО (6, 20 и 140 °С/мин). При этом чем выше скорость охлаждения жидкой фазы, тем ниже температура кристаллизации $t_{кр}$, тем в большей степени уплотняется жидкая фаза при кристаллизации и увеличивается время кристаллизации (см. рис. 3, л, м, н). Казалось бы, повышение температуры перегрева от 1350 до 1400 °С должно было бы снижать температуру кристаллизации, т.к. разупорядоченная жидкая фаза склонна к переохлаждению. Однако экспериментальные данные показывают обратное – повышение температуры кристаллизации $t_{кр}$ и увеличение продолжительности кристаллизации $\tau_{кр}$ и степени уплотнения $-\Delta J_{кр}$. В связи с этим предлагается следующий механизм кристаллизации меди в случае высокого перегрева с последующей ТСО жидкой фазы.

При высоких температурах перегрева 1350...1400 °С жидкая медь переходит в разряд статистически разупорядоченной, разрыхленной структуры, способной поглощать (растворять) газы из атмосферы, в частности кислород. Кислород, взаимодействуя с медью, образует мелкодисперсные частицы диоксида меди Cu_2O . Анализ кристаллографического соответствия Cu_2O ($d_1 = 4,25 \text{ \AA}$, кубическая решетка) с медью ($a_2 = 3,615 \text{ \AA}$, ГЦК) показал, что разница в значениях параметров кристаллических решеток меди ($2,5 a_2 \sqrt{2}$) и Cu_2O ($3d_1$) составляет 0,99 %. В соответствии с принципом кристаллографического соответствия Данкова дисперсные включения Cu_2O могут быть зародышевыми центрами кристаллизации меди. По этой причине, по-видимому, температура кристаллизации меди повышается по мере увеличения температуры перегрева до 1400 °С. Чем выше температура перегрева, тем больше растворяется кислород, тем интенсивнее повышается температура кристаллизации меди.

При постоянной температуре перегрева (1350 или 1400 °С) повышение скорости ТСО приводит к снижению температуры кристаллизации меди. Это обстоятельство, вероятно, связано с тем, что имеющиеся в жидкой фазе субмикроскопические включения оксидной частицы не успевают коалесцировать (укрупняться) до размеров критических зародышевых центров кристаллизации меди. При медленных скоростях ТСО (6 и 20 °С/мин) можно ожидать большую вероятность коалесценции оксидных частиц, повышение температуры кристаллизации и сокращение $\tau_{кр}$ (см. рис. 3, л-м).

Степень уплотнения гетерофазной фазы (Cu + Ж) при кристаллизации $-\Delta J_{кр}$ также зависит от ТО и ТСО (см. рис. 3, б, з, е, з, к):

– В интервале температур перегрева 1400...1350 °С (см. рис. 3, б и з) увеличение скорости ТСО способствует возрастанию степени уплотнения при кристаллизации $-\Delta J_{кр}$, а в интервале температур перегрева 1300...1200 °С (см. рис. 3, е, з, к) повышение скорости ТСО, наоборот, приводит к уменьшению степени уплотнения $-\Delta J_{кр}$.

– Зависимость кристаллизационных параметров ($t_{кр}$, $\tau_{кр}$, $-\Delta J_{кр}$) от температуры перегрева при различных скоростях ТСО изменяется по экстремальному закону с минимумами их значений при температуре перегрева 1300 °С (см. рис. 3, л, м, н). Причем при низких температурах перегрева (1200...1300 °С) чем выше скорости ТСО жидкой фазы, тем в меньшей степени уплотняется жидкая фаза при кристаллизации, тем ниже температура кристаллизации $t_{кр}$ и больше продолжительность этого процесса $\tau_{кр}$.

Выводы

1. Для достижения максимальных механических свойств меди жидкую фазу следует перегреть выше температурного порога аномального изменения электросопротивления на 30 °С и проводить легирование, что обеспечивает лучшее усвоение и равномерное распределение легирующего элемента по всему объёму жидкого металла. При этом достигается максимальная дисперсность

структуры меди. Снижение механических свойств легированной алюминием меди при высокой температуре перегрева (1400 °С) обусловлено газонасыщением разупорядоченной жидкой меди и ее загрязнением неметаллическими включениями.

2. Независимо от температуры перегрева (1200...1400 °С) повышение скорости ТСО (от 6 до 140 °С/мин) способствует увеличению степени уплотнения $-\Delta J_{\text{ж}}$ и коэффициента термического сжатия $\alpha_{\text{ж}}$ жидкой меди. Температурная зависимость параметров жидкого состояния носит экстремальный характер с минимумами значений при температуре перегрева 1300 °С. При этом чем выше скорость ТСО, тем больше значения параметров $-\Delta J_{\text{ж}}$ и $\alpha_{\text{ж}}$.

3. Повышение скорости охлаждения жидкой фазы приводит к уменьшению температуры начала кристаллизации меди $t_{\text{кр}}$ и увеличению продолжительности этого процесса $\tau_{\text{кр}}$.

4. Степень уплотнения при кристаллизации $-\Delta J_{\text{кр}}$ зависит от скорости и температуры начала ТСО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние температурно-временного режима выплавки на повышение качества стали / Г. А. Хасин и др. // Свойства расплавов металлов. – М.: Наука, 1974.
2. Влияние температурной обработки расплава на характеристики механических свойств металла / Б. А. Баум и др. // Свойства в отливках. – М.: Наука, 1975.
3. О взаимосвязи свойств жидких и твердых сталей / Б. А. Баум и др. // Проблемы стального слитка. – М.: Metallurgy, 1976.
4. Ри Хосен. О корреляционной связи между изменениями некоторых структурно-чувствительных свойств расплавов, объемной усадки и твердости модифицированных чугунов / Хосен Ри, А. Н. Литвиненко, Е. В. Меркулов // Литейное производство. – 1979. – № 22. – С. 2-4.
5. Ри Хосен. Об упорядочении структуры ближнего порядка жидких чугунов при охлаждении / Хосен Ри, В. А. Тейх // Известия вузов. Черная металлургия. – 1980. – № 11. – С. 123-126.
6. Термоскоростное модифицирование алюминиевых расплавов / В. З. Кисунько, И. А. Новохатский, А. И. Погорелов и др. // Металлы. – 1980. – № 1. – С. 125-130.
7. Ри Хосен. Зависимость металлических свойств алюминиевых сплавов от термоскоростной обработки жидкой фазы / Хосен Ри, Е. М. Баранов // Литейное производство. – 1986. – № 11. – С. 5-7.
8. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 727 с.
9. Ри Хосен. Влияние температурных режимов плавки, модифицирующих и легирующих элементов на свойства чугунов в жидком и твердом состояниях // Хосен Ри. – Владивосток-Хабаровск: Изд-во ХГТУ-ДВО РАН, 1977. – 149 с.